

プラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」または「パネル」という。）を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

15 プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が設けられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

20 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $(Y G d) B O_3 : E u^{3+}$ 、 $Y_2 O_3 : E u^{3+}$ 、緑色を発光する $Z n_2 S i O_4 : M n^{2+}$ 、青色を発光する $B a M g A l_{10} O_{17} : E u^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製されることが、例えば、蛍光体ハンドブック（P219、225 オーム社 1991年）などに開示されている。

25

焼成により得られた蛍光体粒子を、軽く粉断（粒子同士が凝集している状

態をほぐす程度で結晶を破断しない程度に粉碎) した後にふるいわけ(赤、緑の平均粒径: $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、青の平均粒径: $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$)を行ってから使用している。蛍光体粒子を軽く粉碎、ふるいわけ(分級)する理由は以下の通りである。すなわち、PDPに蛍光体層を形成する場合において、

- 5 各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法や、ペーストをノズルから吐出させて塗布するインキジェット法が用いられており、軽く粉碎した後に分級しないと蛍光体中に大きい凝集物が含まれるため、これらの蛍光体を用いてペーストを塗布した際に塗布むらやノズルの目づまりが発生するからである。したがって、軽く粉碎後分級した蛍光体は、粒子径が小さく、
- 10 粒度分布が均一であるためよりきれいな塗布面が得られる。

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ からなる緑色蛍光体を製造する方法として、 ZnO に対する SiO_2 の割合が、化学量論比($2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$)よりも多い、 $1.5\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ の割合で配合し、空气中(一気圧)において $1200^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成して作成している例が蛍光体ハンドブック(pp219~

15 220 オーム社 1991年)に開示されている。そのため $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 結晶の表面は過剰な SiO_2 で覆われており、蛍光体表面は負に帯電している。

PDPにおいて、緑色蛍光体が負に大きく帯電すると放電特性の悪化することが、例えば、特開平11-86735号公報や特開2001-2368

20 93号公報に開示されている。また負に帯電した緑色蛍光体のインキを用いて細いノズルから連続的に塗布するインキジェット塗布法で塗布する場合には、ノズルの目づまりや塗布むらの発生することが知られている。特に目づまりや塗布むらの原因はインキ中にあるエチルセルローズが、負に帯電した緑色蛍光体の表面に吸着しにくくなっているからと思われる。

25 また、蛍光体が負に帯電していると、放電中に発生する Ne の+イオンや CH 系の+イオン、あるいは H の+イオンが負に帯電している緑色蛍光体に

イオン衝突を起こし蛍光体の輝度を劣化させるという課題もある。

一方、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の表面の負帯電を正帯電にするため、正帯電の酸化物を積層コートする方法や、正帯電の緑色蛍光体を混合して見かけ上正帯電とする方法が考案されている。酸化物を積層コートすると輝度低下が起
5 こるとともに、帯電状態の異なる2種類の蛍光体を塗布する時は目づまりや塗布むらが生じやすいという課題があった。また、 $Zn_2SiO_4:Mn$ を作成する時に、あらかじめ ZnO と SiO_2 の比を2対1以上(Zn/Si の元素比で2/1以上)で配合し、蛍光体を1気圧の空気中あるいは窒素中で1
200℃～1300℃で焼成する際に ZnO の蒸気圧が SiO_2 の蒸気圧より
10 り高いことを利用して、 ZnO を焼成中に先に飛散(昇華)させる方法もある。しかしながら、このような場合でも結晶の表面近傍はどうしても SiO_2 がリッチになり負に帯電してしまうという課題がある。

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、蛍光体層の劣化防止を図り、PDPの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することを目的とする。

15

発明の開示

この目的を達成するために、本発明のプラズマディスプレイ装置は、放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備えたプラズマ
20 ディスプレイ装置であって、蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛(Zn)と珪素(Si)の元素比が化学量論比で2/1であることを特徴としている。

このような構成によれば、緑色蛍光体の帯電状態を0または+にした蛍光
25 体粒子とすることができ、蛍光体層の塗布状態を均一に形成することができるとともに、蛍光体輝度劣化を防止し、あわせてPDPの輝度および寿命、

信頼性の向上を実現することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いる PDP の前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図 2 は同 PDP の画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図 3 は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置のブロック図である。

図 4 は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いる PDP の画像表示領域の構造を示す断面図である。

図 5 は同 PDP の蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体の表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比を化学量論比である 2 / 1 とする。また、 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体の表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比を化学量論比として + または 0 に帯電させる。また、 $Zn_2SiO_4:Mn$ を作成する時、配合する ZnO 、 SiO_2 および付活剤 MnO_2 と共に混合後、これを $600^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ の空气中で仮焼し、次にこれを 1 気圧以上 ($0.105 MPa$ 以上) の N_2 、 N_2-O_2 、 $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で $1000^{\circ}C \sim 1350^{\circ}C$ で焼成して $Zn_2SiO_4:Mn$ を作成する。

PDP に用いられている $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体は、主に固相反応法で作成されているが、輝度向上のために SiO_2 を ZnO よりも化学量論比より多い組成で作成している。そのために $Zn_2SiO_4:Mn$ 結晶の表面

が SiO_2 で覆われている状態になっている。また、表面が SiO_2 で覆われないように化学量論比で作成しても、 1000°C 以上で焼成すると ZnO の蒸気圧が SiO_2 の蒸気圧より高いため表面近傍の ZnO が早く飛散（昇華）し、蛍光体表面は結果的に SiO_2 が多くなる。 ZnO が飛散（昇華）しないように、 1000°C 以下で焼成すると、 Zn/Si の比が $2/1$ の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ は合成されるが、結晶化度が低いため高輝度の蛍光体を得られない。

本発明は、配合する ZnO と SiO_2 の元素比を化学量論比（ $2.0/1$ ）に設定し、 ZnO の飛散（昇華）を防止するために 0.105MPa 以上（ 1 気圧以上） 150MPa 以下（より好ましくは $1\text{MPa} \sim 100\text{MPa}$ ）の N_2 （窒素）または N_2-O_2 （窒素-酸素）または $\text{Ar}-\text{O}_2$ （アルゴン-酸素）中で焼成することで、 ZnO の飛散（昇華）を防ぎ上記課題を解決するものである。

まず、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

蛍光体本体の製造方法としては、酸化物や炭酸化物原料およびフラックスを用いた固相焼結法や、有機金属塩や硝酸塩を用いこれらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作成し、次にこれを熱処理して仮焼粉体を作成する液相法や、蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作成する液体噴霧法等がある。

本発明は、これらいずれの方法で作成した蛍光体の前駆体や仮焼粉体を用いても、 1 気圧以上 1500 気圧以下（ $0.105\text{MPa} \sim 152\text{MPa}$ ）の N_2 、 N_2-O_2 、 $\text{Ar}-\text{O}_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気ガス中で焼成することによって、得られた $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の緑色蛍光体を用いると放電特性の改良およびノズルの目づまりを改善することができるものである。

まず、固相反応により $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ を作成する方法について述べる。原料として、 ZnO 、 SiO_2 、 MnCO_3 等の炭酸化物や酸化物を、まず、蛍光体母材の組成 $[(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4]$ のモル比に配合して混合した後、

600℃～900℃で2時間仮焼成する。その後、軽く粉碎及びふるい分けを行い、圧力が1気圧以上1500気圧以下（0.102MPa～153MPa）のN₂雰囲気中、N₂-O₂雰囲気中、Ar-O₂雰囲気中等で1000℃～1350℃で本焼成して緑色蛍光体とする。

- 5 また、水溶液から蛍光体を作成する液相法の場合には、蛍光体を構成する元素（Zn、Si、Mn）を含有する有機金属塩（例えばアルコキシド、やアセチルアセトン）あるいは硝酸塩を、あらかじめZn₂SiO₄:Mnにおける化学量論比であるZn/Siが2.0/1になる組成で水に溶解する。その後、加水分解して水和物の共沈物を作成し、空气中600℃～900℃
- 10 で仮焼成する。その後、圧力が1気圧以上1500気圧以下（153MPa以下）、より好ましくは0.105MPa～150MPaのN₂、N₂-O₂、Ar-O₂の少なくともひとつを含む雰囲気中で1000℃～1350℃で2時間～10時間本焼成し、これを分級して緑色蛍光体とする。

- このように、圧力が0.105MPa以上のN₂、N₂-O₂、Ar-O₂の少なくともひとつを含む雰囲気中で1000℃～1350℃で焼成した緑色蛍光体は、1気圧以上の高圧中で焼成するため、蛍光体粒子の表面からのZnOの飛散（昇華）がない。したがって、蛍光体粒子の表面から内部に至るまでZnが均一なZn₂SiO₄:Mn蛍光体を得られる。このことにより、Zn₂SiO₄:Mn粒子の帯電特性が改善された緑色蛍光体を得ることができ
- 20 る。

焼成時に圧力を1気圧以上1500気圧以下、より好ましくは0.105MPa～150MPaにしたのは、0.105MPa以下では、ZnOの飛散（昇華）を抑えることができないためであり、150MPa以下にしたのは製造コストがかかり過ぎるからである。

- 25 次に、本発明のプラズマディスプレイ装置に用いる各色蛍光体について述べる。緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、前述の製造方

法で製造した $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ を母体とし、 x の値が、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ である緑色蛍光体が、輝度、および輝度劣化に優れているため好ましい。

青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、もしくは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物における x の値は、 $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。

赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Y_xO_3:Eu_x$ 、もしくは $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。

10 赤色蛍光体の化合物における x の値は、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ であれば、輝度および輝度劣化に優れており好ましい。

以下、本発明に係るプラズマディスプレイ装置の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図であり、図2は同PDPの画像表示領域の構造を示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かりやすくするため一部省略して図示している。

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107群（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121とからなる。表示電極103、表示スキャン電極104、アドレス電極107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極

25 103および表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点に表示セルが形成されて画像表示領域123が形成されている。

このPDP 100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の一つの主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配された前面パネルと、背面ガラス基板102の一つの主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109および
5 蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとにより構成されている。前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

図3に示すように、プラズマディスプレイ装置は、PDP 100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を有している。コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルに対応する表示スキャン電極104とアドレス電極107に放電電圧を印加してその間でアドレス放電を行い、その後表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電に
10 より、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したPDP 100について、その製造方法を図4および図5を参照しながら説明する。図4は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの画像表示領域の構造を示す断面図である。図4
20 において、前面パネルは、前面ガラス基板101上に、各N本の表示電極103および表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106
25 を形成することによって作製される。

表示電極103および表示スキャン電極104は、ITOからなる透明電

極と銀からなるバス電極とから構成される電極であり、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

誘電体ガラス層 105 は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（たとえば 560℃ で 20 分）焼成することによって、所定の層の厚み（約 20 μm ）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、 PbO (70 wt %)、 B_2O_3 (15 wt %)、 SiO_2 (10 wt %) および Al_2O_3 (5 wt %) と有機バインダ（ α -ターピネオールに 10 % のエチルセルロースを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルロース以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに、例えば、グリセルトリオレートなどを混入させてもよい。

MgO 保護層 106 は、酸化マグネシウム (MgO) から成るものであり、例えばスパッタリング法や CVD 法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約 0.5 μm ）となるように形成される。

背面パネルは、背面ガラス基板 102 上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによって M 本のアドレス電極 107 が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層 108 が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁 109 が形成される。この隔壁 109 により、放電空間 122 はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。また、隔壁 109 の間隙寸法 W は 32 インチ～50 インチの HD-TV に合わせて 130 μm ～240 μm 程度に規定される。

隔壁 109 と隔壁 109 の間の溝には、赤色 (R)、青色 (B)、および Z

n / S i の元素比を 2 . 1 / 1 ~ 2 . 0 / 1 とし、1 気圧以上 (0 . 1 0 2 M P a 以上) の N₂、N₂-O₂、A r - O₂ の少なくともひとつを含む雰囲気中で焼成した緑色 (G) の各蛍光体粒子よりなる蛍光体層が形成されている。

5 蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B は蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを 4 0 0 ° C ~ 5 9 0 ° C の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B が形成される。

10 この蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B のアドレス電極 1 0 7 上における積層方向の厚み L は、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ 8 ~ 2 5 倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射した時の輝度 (発光効率) を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも 8 層、好ましくは 2 0 層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんど飽和し、2 0 層程度積
15 層された厚みを超えると放電空間 1 2 2 の大きさを十分に確保できなくなるからである。

また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填密度が高まるとともに蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加しさらに発光効率が高まる。
20

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば 4 5 0 ° C 程度で 1
25 0 ~ 2 0 分間焼成して気密シール層 1 2 1 を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間 1 2 2 内を高真空 (例えば、1 . 1 × 1 0 ⁻⁴ P a)

に排気した後、例えば、 $\text{He}-\text{Xe}$ 系、 $\text{Ne}-\text{Xe}$ 系の不活性ガスなどの放電ガスを所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

図5は、蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッド230などを備え、
5 蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッド230に加圧されて供給される。ヘッド230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出さ
10 れるようになっている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目づまり防止のため $30\mu\text{m}$ 以上、かつ塗布の際の隔壁109からのはみ出し防止のため隔壁109間の間隔W（約 $130\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ）以下にすることが望ましく、通常 $30\mu\text{m}\sim 130\mu\text{m}$ に設定される。

ヘッド230は、図示しないヘッド走査機構によって直線的に駆動される
15 ように構成されており、ヘッド230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は 25°C において、 $1500\sim 50000$ センチポアズ（CP）の範囲に保たれている。

20 なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッド230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

25 また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合

させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合されて、1500～50000センチボアズ（CP）となるように調合され、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1～5wt%）等を添加してもよい。

- 5 この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または $Y_{2x}O_3:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量xは、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの
- 10 輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

- 緑色蛍光体としては、1気圧以上（0.102MPa以上）の N_2 、 N_2-O_2 、 $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で焼成した $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ で表される化合物が用いられる。 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Zn元素に対するMn元素の置換量xは、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。
- 15

- 青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量xおよびyは、 $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。
- 20

- 25 また、蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルロースやアクリル樹脂を用い（インキの0.1wt%～10wt%を混合）、溶媒とし

では、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとしてはPMAやPVAなどの高分子を、溶媒としてはジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相反応法、水溶液法、噴霧
5 焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。これらの蛍光体粒子の具体的な製造方法の一例について以下に述べる。

まず、水溶液法で作製する $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体の作製方法について述べる。

混合液作製工程において、原料となる硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸
10 マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-x:1:10:x$ ($0.03 \leq x \leq 0.25$)となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作成する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用する
15 ことができる。次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用いて、高圧容器中で所定温度（ $100 \sim 300^\circ C$ ）、所定圧力（ $0.2 MPa \sim 10 MPa$ ）の下で水熱合成（ $12 \sim 20$ 時間）を行う。次に、この粉体を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を
20 95%含む雰囲気）で、所定温度、所定時間（例えば、 $1350^\circ C$ で2時間）焼成し、これを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく、平均粒径
25 $0.5 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度に形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径／長軸径）が、例えば、0.9以上1.

0 以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

また、前記水和混合物を金あるいは白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色
5 蛍光体を作成できる。

次に、固相反応法で製造する $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体の作製方法について述べる。

原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合する。その後、所定温度（1300℃～1400℃）で所定時間（12～20時間）の焼成を行うことによって、 Mg 、 Al を4価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒子の平均粒径
10 は、0.1 μm ～3.0 μm 程度のものが得られる。次に、これを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気です定温度（1000℃から1600℃）で所定時間（2時間）焼成後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作成する。

なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、 Ba 、 Sr 、 Mg 、 Al 、 Eu 、等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて蛍光体を作成することもできる。
20

次に、固相反応法で作製する $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ の緑色蛍光体について述べる。

まず、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化珪素（ SiO_2 ）、酸化マンガン MnO を、 Zn と Mn のモル比で $1-x:x$ （ $0.01 \leq x \leq 0.20$ ）となるように
25

混合し、次にZnとSiの原子比を2.0/1になるよう原料を必要に応じて
 フラックス(ZnF_2 、 MnF_2)と共に混合する。この混合物を、600℃
 ～900℃2時間仮焼成し、凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎する。次にこ
 れを0.105MPa～150MPaの圧力の N_2 、 N_2-O_2 、 $Ar-O_2$ の少
 なくともひとつを含む雰囲気中で1000℃～1350℃で焼成して緑色蛍
 光体を作成する。

次に、緑色蛍光体を水溶液法で作成する場合について述べる。

まず、混合液作製工程において、原料として硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、硝
 酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ 、テトラエトキシシラン $[Si(O \cdot C_2H_5)_4]$
 を用いる。まず硝酸亜鉛と硝酸マンガンのモル比を $1-x : x$ ($0.01 \leq$
 $x \leq 0.20$)となるように混合し、次に $Zn(NO_3)_2$ と $[Si(O \cdot C_2$
 $H_5)_4]$ の配合においてZnとSiの元素比が2.0/1になるよう原料を
 混合し、これをイオン交換水に投入して混合液を作成する。

次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液（たとえばアンモニア
 水溶液）を滴下することにより水和物を形成させる。その後、この水和物を
 600℃～900℃で仮焼成し、次にこの仮焼成物を0.105MPa以上
 の N_2 、 N_2-O_2 、 $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で1000℃
 ～1350℃、2時間～20時間焼成を行って緑色の蛍光体とする。

次に、水溶液法で作製する赤色蛍光体の作成方法について説明する。

まず、 $(Y, Gd)_{1-x}B_2O_3 : Eu_x$ の赤色蛍光体について述べる。混合液作
 製工程において、原料である硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリ
 ミウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$
 とをモル比が $1-x : 2 : x$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) (YとGdの比は6
 5対35)となるように混合し、空気中で1200℃～1350℃で2時間
 熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。

また、 $Y_{1-x}O_3 : Eu_x$ の赤色蛍光体の場合には、混合液作製工程において、

原料である硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $2-x:x$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作成する。次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で温度 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$ の条件下で、 $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2x}O_3:Eu_x$ が得られる。次にこの蛍光体を空气中で $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ で 2 時間アニール後、分級して赤色蛍光体とする。

〔評価実験 1〕

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づく蛍光体を用いたサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。

作製した各プラズマディスプレイ装置は、42 インチの大きさを持ち（リブピッチ $150\text{ }\mu\text{m}$ の HD-TV 仕様）誘電体ガラス層の厚みは $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 MgO 保護層の厚みは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は 0.08 mm となるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを 5% 混合したガスで所定の放電ガス圧で封入されている。

プラズマディスプレイ装置として 9 サンプル作製した。これらのサンプルにおいて緑色蛍光体は、圧力が $0.105\text{ MPa} \sim 150\text{ MPa}$ の高い圧力中で作成した $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ 蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表 1 に示す。これらのサンプルに用いた蛍光体の作成方法を表 1 に示す。

【表 1】

試料 番号	緑色蛍光体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ 固相法				赤色蛍光体 $(\text{Y,Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$		青色蛍光体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x)$	
	Mnの量 x	仮焼温度 ($^{\circ}\text{C}$)	本焼成中の雰囲気 と焼成温度	本焼成中の圧力 (MPa)	Euの量 x	製造方法	Mnの量 x	製造方法
1	x=0.02	空气中、600 $^{\circ}\text{C}$ 2時間	N ₂ 中 1200 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	20	x=0.1	固相反応法	x=0.1	固相反応法
2	x=0.05	空气中、750 $^{\circ}\text{C}$ 2時間	N ₂ -O ₂ 中 1350 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	150	x=0.2	"	x=0.2	"
3	x=0.1	空气中、850 $^{\circ}\text{C}$ 2時間	N ₂ 中 1150 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	10	x=0.3	"	x=0.05	"
4	x=0.2	空气中、900 $^{\circ}\text{C}$ 2時間	Ar-O ₂ 中 1000 $^{\circ}\text{C}$ 10時間	0.105	x=0.15	"	x=0.1	"
	緑色蛍光体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ 液相法				赤色蛍光体 $(\text{Y}_{1-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x)$		青色蛍光体 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x)$	
5	x=0.01	空气中、700 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	N ₂ -O ₂ 中 1300 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	50	x=0.01	水溶液法	x=0.2 y=0.1	水溶液法
6	x=0.03	空气中、800 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	Ar-O ₂ 中 1300 $^{\circ}\text{C}$ 10時間	"	x=0.1	"	x=0.3 y=0.3	"
7	x=0.05	"	N ₂ -O ₂ 中 1300 $^{\circ}\text{C}$ 3時間	"	x=0.15	"	x=0.4 y=0.5	"
8	x=0.1	"	"	"	x=0.2	固相反応法	x=0.5 y=0.3	"
9	x=0.05	"	"	"	"	"	x=0.15 y=0.5	"
10*	"	"	"	1気圧 (0.101MPa)	"	"	"	"

*試料番号10は比較例

サンプル 1 ～ 4 は、固相反応法で作成した $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ 緑色
 蛍光体を、赤色蛍光体には $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ を、青色蛍光体には
 $(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$ をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、
 蛍光体の合成の方法、発光中心となる Mn、Eu の置換比率、すなわち Zn
 5 元素に対する Mn の置換比率、および Y、Ba 元素に対する Eu の置換比率
 および、緑色の場合、本焼成時の圧力を表 1 のように変化させたものである。

サンプル 5 ～ 9 は、赤色蛍光体に $(Y_{2x}O_3:Eu_x)$ 、液相法で作成した緑
 色蛍光体 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ 、青色蛍光体に $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$
 10 を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成
 方法の条件および、緑色の場合、本焼成時の圧力を表 1 のように変化させた
 ものである。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表 1 に示す各蛍光体粒
 子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作成した。

その時の蛍光体インキの粘度 (25℃) について測定した結果は、いずれ
 15 も粘度が 1500CP ～ 50000CP の範囲に保たれている。形成された
 蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布
 されていた。

また、この時塗布に使用されたノズルの口径は 100 μm であり、蛍光体
 層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径 0.1 μm ～ 3.0 μm 、
 20 最大粒径 8 μm 以下の粒径のものが使用されている。

サンプル 10 は、従来例の圧力が 1 気圧 (0.101 MPa) の状態で作
 成された表面が負に帯電した緑色蛍光粒子を用いて緑色蛍光体層を形成した
 比較サンプルである。

(実験 1)

25 作製されたサンプル 1 ～ 9 および比較サンプル 10 の緑色蛍光体について
 その帯電傾向を調べた。なお、測定は還元鉄粉に対する帯電量を調べるプロ

一オフ法を用いた。

(実験 2)

作成されたサンプル 1 ～ 9 および比較サンプル 10 について、XPS (X 線光電子分光分析装置) を用いて表面近傍 (約 10 nm) の Zn と Si の元素比を測定した。

(実験 3)

PDP 製造工程後の PDP の全白時の輝度と、緑色および青色蛍光体層の輝度を輝度計を用いて測定した。

(実験 4)

10 PDP を点灯した時の全面白表示時と緑色および青色表示時の輝度変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧 185 V、周波数 100 kHz の放電維持パルスを 1000 時間連続して印加し、その前後における PDP 輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率 ($\frac{\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$) を求めた。

15 また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1 箇所でもあればありとしている。

(実験 5)

緑色蛍光体インキをイズル口径 100 μm のノズルを用いて 100 時間連続塗布した時のノズルの目づまりの有無を調べた。

20 これら実験 1 ～ 5 の緑色の輝度および輝度変化率についての結果およびノズルの目づまりの結果を表 2 に示す。

【表 2】

試料 番号	XPSによる緑色蛍光体の Zn/Si比と 蛍光体の帯電傾向	パネルの緑色の輝度 Cd/cm ²	185V, 100kHzの 放電維持パルス1000時間印加後の パネルの輝度変化率(%)		アドレス放電時の アドレスミスの有無	ノズルの目づまり (200時間での) の有無
			緑色	青色		
1	2.0/1 +	251.0	-1.0	-2.5	なし	なし
2	" +	268.0	-1.3	-2.3	"	"
3	" 0	274.0	-0.9	-2.4	"	"
4	" 0	255.0	-1.1	-2.2	"	"
5	2.0/1 +	242.0	-1.3	-2.2	"	"
6	" +	257.0	-1.4	-2.5	"	"
7	" +	273.9	-1.2	-2.1	"	"
8	" +	270.0	-1.5	-2.2	"	"
9	" +	268.0	-1.6	-2.3	"	"
10*	1.92/1 -	240.0	-28.3	-5.1	あり	あり

*試料番号10は比較例

表 2 に示すように比較サンプル 10 において、従来の製造法で作成した負に帯電した緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を使用したサンプルでは、負に帯電しているため加速寿命における緑色、青色の輝度劣化率が大きい。特に 185 V、100 kHz、1000 時間後の加速寿命テストで緑色表示の変化率が -28.3% である。これに対して本発明の緑色蛍光体表面の Zn/Si の比が化学量論比で、0 または正の帯電を有するサンプル 1 ~ 9 では、-0.9% ~ -1.6% と低い値になっている。また青色の輝度の変化が比較例では -5.1% の低下が見られるのに対し、サンプル 1 ~ 9 については青色の変化率がすべて -2.1% ~ -2.5% の値となっており、しかもアドレスミスや蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。

これは、負に帯電している緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を、0 または正の帯電にすることにより、PDP 放電空間中に存在するネオンイオン (Ne^+) や CH_x 系のイオン (CH_x^+) 等の正イオンの衝撃が受けにくくなったために、輝度劣化が少なくなったと考えられる。またアドレスミスがなくなったのは、緑色の帯電が、赤色、青色と同じ正の帯電になり、アドレス放電が均一化したためである。またノズルの目づまりがなくなった理由は、バインダ中のエチルセルローズが正帯電の緑色蛍光体には吸着しやすいため蛍光体インキの分散性が向上したためと考えられる。

20 産業上の利用可能性

以上述べてきたように、蛍光体層を構成する緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を 0.105 MPa ~ 150 MPa の N_2 、 N_2-O_2 、 $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で焼成することによって、帯電状態を正 (+) または 0 にし、蛍光体層の塗布状態の均一化および劣化防止を図り、あわせて PDP の輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができ、プラズマディスプレイ装置の性能向上に有用となる。

1. 放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、前記 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比が化学量論比の 2/1 であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

10

2. 放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、前記 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比が化学量論比であり、正帯電または 0 に帯電していることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

15

3. 緑色蛍光体を構成する元素 [Zn、Si、Mn] を含む金属塩や硝酸塩あるいは有機金属塩を Zn に対する Si の元素比が 2/1 となるように配合して前記塩と水とを混合して混合液を作成する工程と、前記混合液を乾燥した後、空气中 600℃～900℃で焼成して仮焼成物を作製する仮焼工程と、前記仮焼物を N_2 、 N_2-O_2 または $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中において 0.105MPa 以上 150MPa 以下の圧力で 1000℃～1350℃で焼成する焼成工程とを含むことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

20

25

レイ装置用蛍光体の製造方法。

4. 緑色蛍光体を構成する元素〔Zn、Si、Mn〕を含むこれらの酸化物
や炭酸化物原料を混合する蛍光体原料混合工程と、前記混合原料を空气中6
5 00℃～900℃で焼成して仮焼成物を作製する仮焼工程と、前記仮焼物を
N₂、N₂-O₂またはAr-O₂の少なくともひとつを含む雰囲気中において
0.105MPa以上150MPa以下の圧力で1000℃～1350℃で
焼成する焼成工程とを含むことを特徴とするプラズマディスプレイ装置用蛍
光体の製造方法。

蛍光体層の劣化防止を図り、PDPの輝度および寿命、信頼性の向上を実現したプラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法である。

放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層（110R、110G、110B）が配設され、蛍光体層（110R、110G、110B）が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、緑色蛍光体層（110G）は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体を有し、その表面近傍の亜鉛（Zn）と珪素（Si）の元素比を化学量論比の2/1とするとともに正帯電または0に帯電させた。

FIG. 1

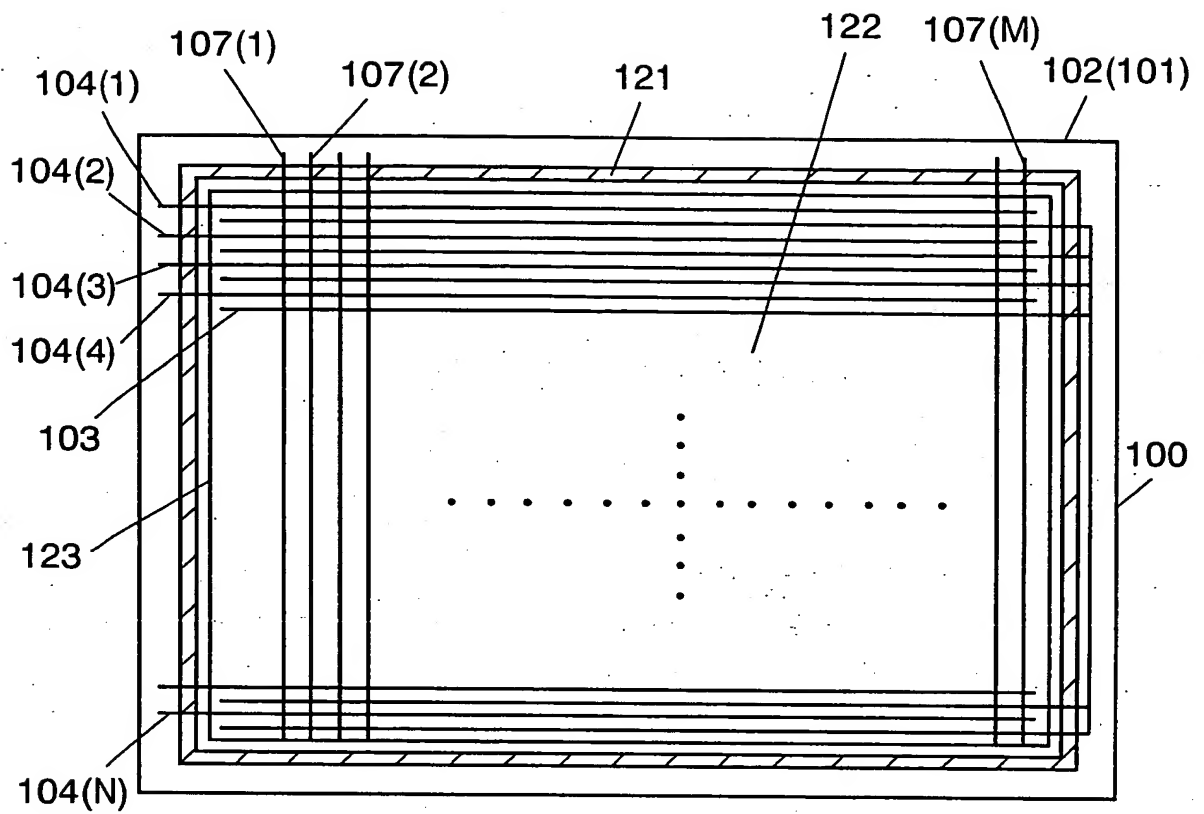


FIG. 2

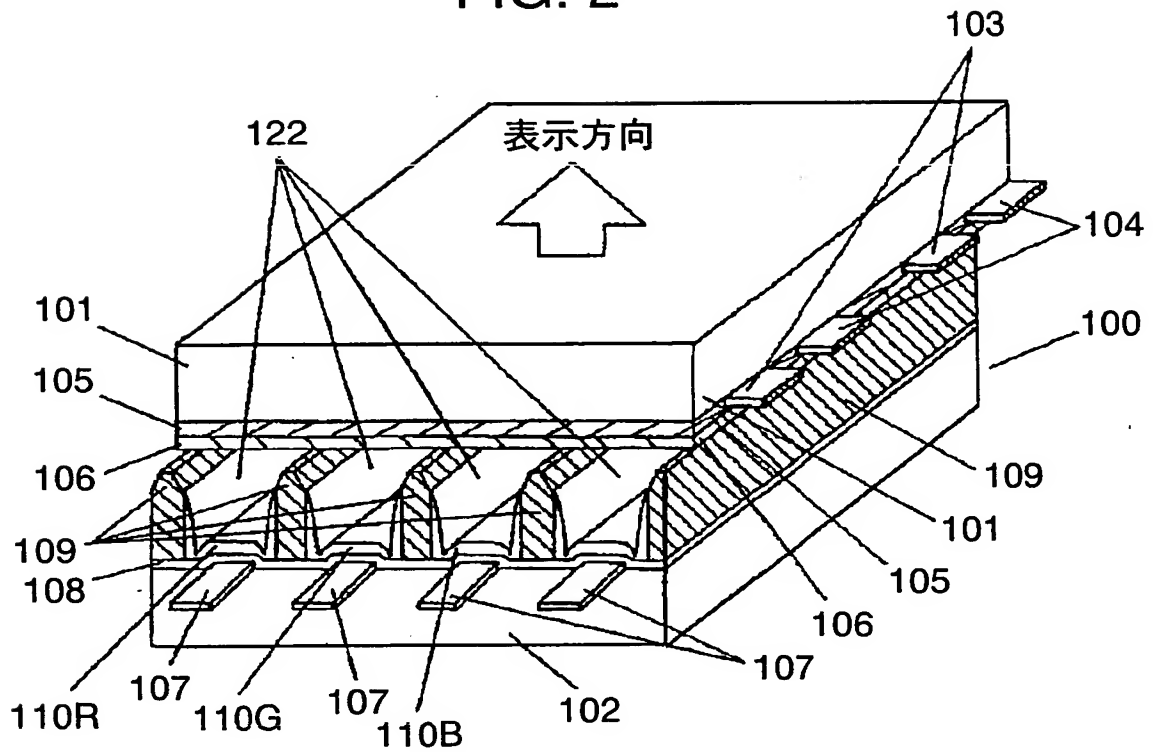


FIG. 3

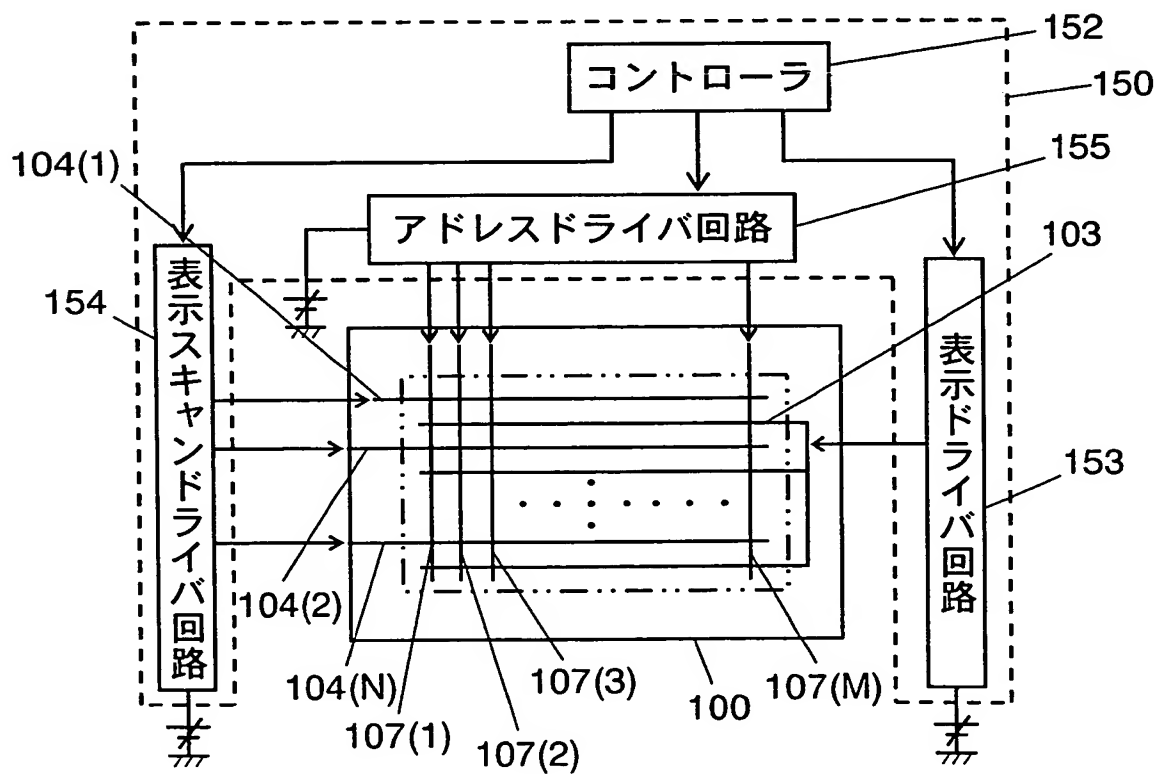


FIG. 4

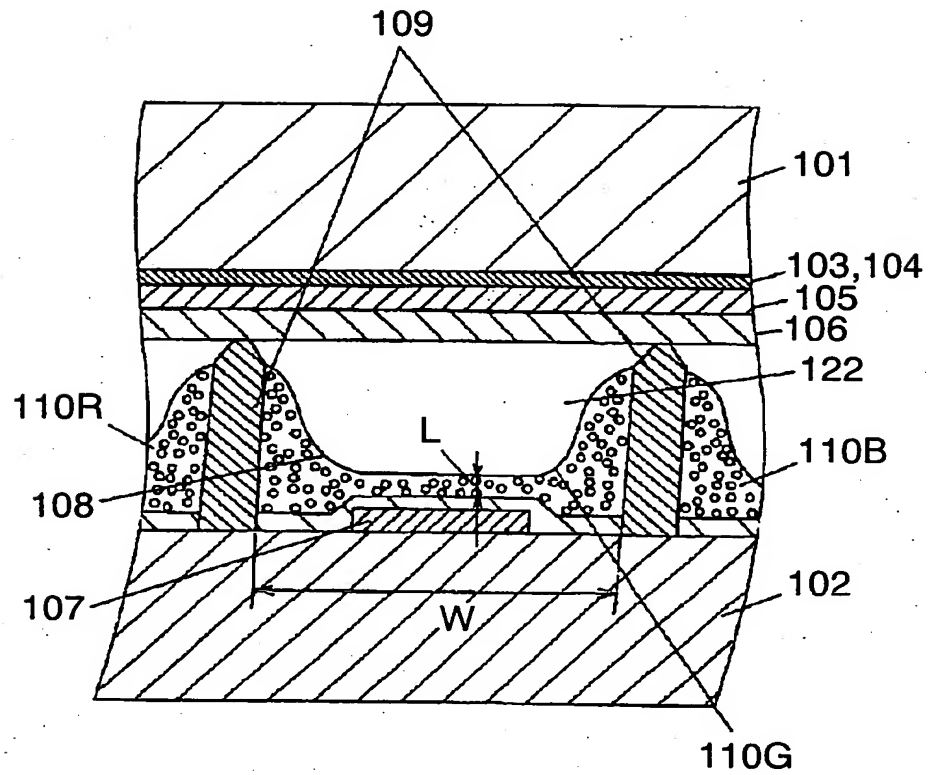
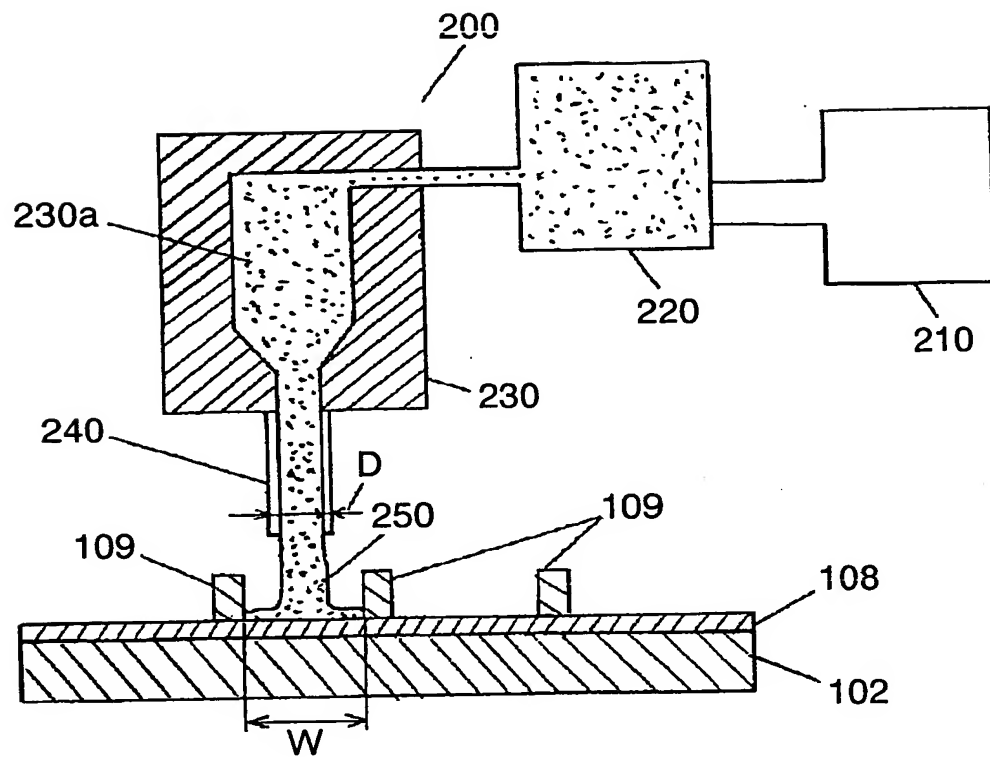


FIG. 5



図面の参照符号の一覧表

1 0 0	P D P
1 0 1	前面ガラス基板
1 0 2	背面ガラス基板
1 0 3	表示電極
1 0 4	表示スキャン電極
1 0 5	誘電体ガラス層
1 0 6	M g O保護層
1 0 7	アドレス電極
1 0 8	誘電体ガラス層
1 0 9	隔壁
1 1 0 R	蛍光体層 (赤)
1 1 0 G	蛍光体層 (緑)
1 1 0 B	蛍光体層 (青)
1 2 2	放電空間
1 5 0	P D P駆動装置
1 5 2	コントローラ
1 5 3	表示ドライバ回路
1 5 4	表示スキャンドライバ回路
1 5 5	アドレスドライバ回路
2 0 0	インキ塗布装置
2 1 0	サーバ
2 2 0	加圧ポンプ
2 3 0	ヘッド
2 3 0 a	インキ室
2 4 0	ノズル

THIS PAGE BLANK (USPTO)